

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Die Münzmetalle	1
1.1.1 Allgemeines	1
1.1.2 Chemie der Münzmetalle	3
1.1.3 Relativistische Effekte	7
1.1.4 Metallophile Wechselwirkungen	9
1.2 Ligandensysteme	11
1.2.1 Amidinate	11
1.2.2 β -Diketimate	13
1.2.3 Bis(N-arylimino)acenaphthene	15
1.2.4 Orthogonale Ligandensysteme	17
1.2.5 Stannylene	18
2. Themenstellung	21
3. Ergebnisse und Diskussion	22
3.1 Untersuchung elektronischer Einflüsse auf dinukleare Gold(I)-Amidinate	22
3.1.1 Einleitung	22
3.1.2 Synthese von 4-substituierten Amidinen	23
3.1.3 Synthese dinuklearer Gold-Amidinat-Komplexe	25
3.1.4 Elektronischer Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften	29
3.1.5 Zusammenfassung	35
3.2 Synthese und Charakterisierung multinuklearer Bis(amidinat)-Komplexe	36
3.2.1 Einleitung	36
3.2.2 Synthese <i>m</i> -Phenyl-verbrückter Bis(amidinat)-Liganden	37
3.2.3 Synthese multinuklearer Verbindungen	39
3.2.4 Zusammenfassung	47

3.3	Reaktivität und Koordinationseigenschaften eines Bis(stannyl)-Pincer-Liganden	48
3.3.1	Einleitung	48
3.3.2	Synthese eines Bis(stannyl)-Pincer-Liganden und dessen Reaktivität gegenüber elementaren Chalkogenen	49
3.3.3	Synthese und Untersuchung der Bis(stannyl)-Münzmetall-Komplexe	54
3.3.4	Synthese und Untersuchung eines Bis(stannyl)-Zink-Komplexes	60
3.3.5	Zusammenfassung	63
3.4	Untersuchung physikalischer Eigenschaften von SP-BIAN-Verbindungen und Synthese der N,P-funktionalisierten Analoga	64
3.4.1	Einleitung	64
3.4.2	Synthese und Vergleich von S- und P-funktionalisierten BIAN-Münzmetall-Komplexen	65
3.4.3	Zusammenfassung	72
3.5	Verwendung eines N,P-funktionalisierten β -Diketiminat-Liganden zur Synthese hetero-bimetallischer Komplexe	73
3.5.1	Einleitung	73
3.5.2	Synthese neutraler monometallischer Münzmetall-Verbindungen	74
3.5.3	Synthese bimetallicher Münzmetall-Gruppe 12-Verbindungen	76
3.5.4	Untersuchung der photolumineszenten Eigenschaften	81
3.5.5	Quantenmechanische Berechnungen zur Kooperativität in Verbindungen 32-37	84
3.5.6	Synthese monometallischer Gruppe 12-Verbindungen	87
3.5.7	Synthese ionischer bimetallicher Münzmetall-Gruppe 12-Verbindungen	90
3.5.8	Weitere hetero-bimetallische Verbindungen	94
3.5.9	Synthese hetero-bimetallischer divalenter Lanthanoid-Gold-Verbindungen	102
3.5.10	Synthese von PNAc-Lanthanoid-Cot-Verbindungen	104
3.5.11	Zusammenfassung	107

4. Experimentalteil	108
4.1 Allgemeine Bemerkungen	108
4.1.1 Arbeitstechnik	108
4.1.2 Lösungsmittel	108
4.1.3 NMR-Spektroskopie	109
4.1.4 Raman- und IR-Spektroskopie.....	109
4.1.5 Massenspektrometrie	110
4.1.6 Elementaranalyse.....	110
4.1.7 Photolumineszenzspektroskopie	110
4.1.8 UV-/Vis Spektroskopie.....	112
4.1.9 Cyclovoltammetrie	112
4.2 Synthesevorschriften und Analytik.....	112
4.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen	112
4.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift von RXylFormH (L^1 , L^2 , L^6 , L^8).....	114
4.2.3 Synthese von PhXylFormH (L^4).....	116
4.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{RXylForm}_2\text{Au}_2]$ (1-3 , 5 , 6)	117
4.2.5 Synthese von PMtBA (L^9) bzw. PDtBA (L^{10})	120
4.2.6 Synthese von $[\text{PMtBA}(\text{Li}(\text{thf})_2)_2]$ (10) bzw. $[\text{PDtBA}(\text{Li}(\text{thf})_2)_2]$ (11).....	122
4.2.7 Synthese von $[\text{PMtBA}_2\text{Zn}_2]$ (12).....	123
4.2.8 Synthese von $[\text{PDtBA}_2\text{Zn}_2]$ (13)	124
4.2.9 Synthese von $[\text{PMtBA}(\text{AlMe}_2)_2]$ (14)	124
4.2.10 Synthese von $[\text{PDtBA}(\text{AlMe}_2)_2]$ (15)	125
4.2.11 Synthese von $[\text{PtBA}(\text{AlMe}_2)_2]$ (16).....	126
4.2.12 Synthese von $[\text{PMtBA}(\text{AlI}_2)_2]$ (17) bzw. $[\text{PDtBA}(\text{AlI}_2)_2]$ (18).....	126
4.2.13 Synthese von SnNSn (L^{12})	128
4.2.14 Synthese von $[\text{SnNSnS}_2]$ (19).....	129

4.2.15	Synthese von $[\text{SnNSnSe}_2]$ (20)	129
4.2.16	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{SnNSn}_2\text{M}][(\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$ (21-23)	130
4.2.17	Synthese von $[\text{SnNZn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (24)	132
4.2.18	Synthese von <i>o</i> -PPH ₂ -BIAN (L¹⁴)	133
4.2.19	Synthese von $[\text{o-PPH}_2\text{-BIAN-Cu}][\text{PF}_6]$ (28) bzw. $[\text{o-PPH}_2\text{-BIAN-Ag}][\text{OTf}]$ (29) ...	134
4.2.20	Synthese von $[\text{PNacAu}]$ (30)	135
4.2.21	Synthese von $[\text{PNacAg}]$ (31)	136
4.2.22	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{PNacAuX}]$ (32, 33) bzw. $[\text{PNacAgX}]$ (36, 37)	137
4.2.23	Synthese von $[\text{PNacAuCdI}_2]$ (34) bzw. $[\text{PNacAuHgCl}_2]$ (35)	140
4.2.24	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{PNacM}]$ (38-40)	141
4.2.25	Synthese von $[\text{PNacZnCl}(\text{thf})\text{Au}][\text{SbF}_6]$ (41) bzw. $[\text{PNacZnCl}(\text{thf})\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ (42)	143
4.2.26	Synthese von $[\text{PNacHPt}]$ (43)	145
4.2.27	Synthese von $[\text{PNacZnPd}]$ (44) bzw. $[\text{PNacZnPt}]$ (45)	146
4.2.28	Synthese von $[\text{PNac}(\text{AlMe}_2)(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$ (46)	147
4.2.29	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{PNacAuLn}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{thf})_2]$ (47, 49)	148
4.2.30	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{PNacAuLn}^{\text{II}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$ (48, 50)	149
4.2.31	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{PNacLn}^{\text{III}}-\eta^8\text{-Cot}]$ (51-53)	150
4.3	Kristallographischer Anhang	152
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung	152
4.3.2	MeOXylForm ₂ Au ₂ (1)	153
4.3.3	MesForm ₂ Au ₂ (2)	154
4.3.4	PhXylForm ₂ Au ₂ (3)	155
4.3.5	MeSXylForm ₂ Au ₂ (5)	156
4.3.6	MeO ₂ CXylForm ₂ Au ₂ (6)	157
4.3.7	PMtBA (L⁹)	158

4.3.8	PDtBA (L¹⁰).....	159
4.3.9	[PMtBA(Li(thf) ₂) ₂] (10).....	160
4.3.10	[PDtBA(Li(thf) ₂) ₂] (11).....	161
4.3.11	[PMtBA ₂ Zn ₂] (12).....	162
4.3.12	[PDtBA ₂ Zn ₂] (13).....	163
4.3.13	[PMtBA(AlMe ₂) ₂] (14•thf).....	164
4.3.14	[PDtBA(AlMe ₂) ₂] (15).....	165
4.3.15	[PttBA(AlMe ₂) ₂] (16).....	166
4.3.16	[PMtBA(AlI ₂) ₂] (17).....	167
4.3.17	[PDtBA(AlI ₂) ₂] (18).....	168
4.3.18	SnNSn (L¹²).....	169
4.3.19	SnNSnS ₂ (19).....	170
4.3.20	SnNSnSe ₂ (20).....	171
4.3.21	[SnNSnCu][Cu(C ₆ F ₅) ₂] (21).....	172
4.3.22	[SnNSnAg][Ag(C ₆ F ₅) ₂] (22).....	173
4.3.23	[SnNSnAu][Au(C ₆ F ₅) ₂] (23).....	174
4.3.24	[SnNZn(C ₆ F ₅) ₂] (24).....	175
4.3.25	<i>o</i> -PPh ₂ -BIAN (L¹⁴).....	176
4.3.26	[<i>o</i> -PPh ₂ -BIAN-Cu][PF ₆] (28).....	177
4.3.27	[<i>o</i> -PPh ₂ -BIAN-Ag][OTf] (29).....	178
4.3.28	[PNacAu] (30).....	179
4.3.29	[PNacAg] (31).....	180
4.3.30	[PNacAuCuI] (32).....	181
4.3.31	[PNacAuZnCl ₂] (33).....	182
4.3.32	[PNacAuCdI ₂] (34).....	183
4.3.33	[PNacAuHgCl ₂] (35).....	184

4.3.34	[PNacAgZnCl ₂] (36)	185
4.3.35	[PNacAgCdI ₂] (37)	186
4.3.36	[PNacZnCl] (38)	187
4.3.37	[PNacCdI] (39)	188
4.3.38	[PNacHgCl] (40)	189
4.3.39	[PNacZnCl(thf)Au][SbF ₆] (41)	190
4.3.40	[PNacZnCl(thf)Ag][SbF ₆] (42)	191
4.3.41	[PNacHPtPPh ₃] (43)	192
4.3.42	[PNacZnClPdPPh ₃] (44)	193
4.3.43	[PNacZnClPtPPh ₃] (45)	194
4.3.44	[PNacAlMe ₂ (Au(C ₆ F ₅)) ₂] (46)	195
4.3.45	[PNacAuEuI ₂ (thf) ₂] (47)	196
4.3.46	[PNacAuEu(BH ₄) ₂ (thf) ₂] (48)	197
4.3.47	[PNacAuYbI ₂ (thf) ₂] (49)	198
4.3.48	[PNacAuYb(BH ₄) ₂ (thf) ₂] (50)	199
4.3.49	[PNacY- η^8 -Cot] (51)	200
4.3.50	[PNacLa- η^8 -Cot] (52)	201
4.3.51	[PNacTb- η^8 -Cot] (53)	202
5.	Zusammenfassung (Summary)	203
5.1	Zusammenfassung	203
5.2	Summary	209
6.	Literaturverzeichnis	215
7.	Anhang	226
7.1	Abkürzungsverzeichnis	231
7.2	Persönliche Angaben	234
7.2.1	Lebenslauf	234

7.2.2	Konferenzbesuche	235
7.2.3	Publikationsliste	236
8.	Danksagung.....	238